

ROYAUME DU MAROC
المملكة المغربية

Ministère de l'Enseignement Supérieur,
de la Formation des Cadres et de la Recherche Scientifique

Présidence du Concours National Commun 2015
École Nationale Supérieure d'Électricité et de Mécanique



CONCOURS NATIONAL COMMUN

d'Admission dans les Établissements de Formation

d'Ingénieurs et Établissements Assimilés

Édition 2015

ÉPREUVE DE CHIMIE

Filière **PSI**

Durée **3** heures

Cette épreuve comporte 7 pages au format A4, en plus de cette page de garde
L'usage de la calculatrice est ***autorisé***

- *On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.*
- *Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*
- *Toutes les réponses devront être très soigneusement justifiées.*
- *Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il peut néanmoins être admis pour les questions suivantes. Ainsi, les diverses parties du problème sont relativement indépendantes entre elles.*

1er Problème
Le dihydrogène : un combustible d'avenir

Données :

- Masse molaire atomique de l'hydrogène : $M(H) = 1{,}008\ g.mol^{-1}$.
- Masse molaire atomique du zirconium : $M(Zr) = 91{,}22\ g.mol^{-1}$.
- Constante de Nernst à 25 ℃ : $\frac{RT}{F}\ln(10) = 0{,}059\ V$.
- $T(K) = t(℃) + 273$.
- l$F = 96500\ C.mol^{-1}$.
- Les gaz seront considérés parfaits et les solutions aqueuses diluées.
- Le constituant A en solution aqueuse est noté $A_{(aq)}$, A en phase solide est noté $A_{(s)}$, A en phase gazeuse est noté $A_{(g)}$ et A en phase liquide est noté $A_{(l)}$.
- Nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$.
- Pression de référence : $P^0 = 1\ bar = 10^5\ Pa$.
- $R = 8{,}314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.
- Données thermodynamiques à $T_0 = 25\ °C$ sous $P^0 = 1\ bar$:

	$H_{2(g)}$	$CO_{(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$CO_{2(g)}$
Enthalpie molaire standard de formation $\Delta_f H^\circ$ en $kJ.mol^{-1}$	0,00	-110,52	-241,83	-393,5
Entropie molaire standard S^0 en $J.K^{-1}.mol^{-1}$	130,6	197,9	188,7	213,6

- Potentiels standards à 25 ℃ :

Couple	$O_{2(g)}\ /\ H_2O_{(l)}$	$H^+_{aq}\ /\ H_{2(g)}$
Potentiel standard	$E_1^\circ = 1{,}23\ V$	$E_2^\circ = 0{,}00\ V$

L'énergie, comme l'eau, est une ressource qui se raréfie et devient un nouvel enjeu mondial de taille. Un développement durable impose le recours vers de nouvelles formes d'énergie amies de l'environnement. Le dihydrogène est une matière première importante de l'industrie chimique, de l'industrie métallurgique et de la pétrochimie. Il est aussi utilisé dans les domaines de l'électronique et du traitement des produits alimentaires.

La production de dihydrogène en vue d'une utilisation énergétique semble avoir de l'avenir, que ce soit avec les piles à combustibles ou les moteurs à combustion interne. D'autre part, face aux préoccupations environnementales croissantes et contrairement à d'autres sources d'énergie, le dihydrogène a l'avantage d'être une énergie « propre ».

Ce problème propose l'étude de quelques propriétés chimiques de l'hydrogène, la production du dihydrogène, son stockage et son application en production d'énergie. Il est composé de parties totalement indépendantes, à l'intérieur desquelles de nombreuses questions peuvent être traitées indépendamment les unes des autres.

1. Atomistique

L'hydrogène est l'élément chimique le plus abondant dans l'Univers. L'élément naturel est constitué de 99,985 % molaire d'isotope ${}_1^1H$ et de 0,015 % de deutérium ${}_1^2H$. Les masses molaires respectives de ces deux isotopes sont : $M\ ({}_1^1H) = 1{,}0078\ g.mol^{-1}$ et $M\ ({}_1^2H) = 2{,}0141\ g.mol^{-1}$.

1.1. Donner la définition du terme isotope.

1.2. Calculer la valeur de la masse molaire du dihydrogène.

1.3. Calculer la masse volumique $\mu(H_2)$, exprimée en $kg.m^{-3}$ du dihydrogène gazeux pris à la température $20\ °C$ sous une pression égale à $1{,}5\ bar$.

1.4. Déterminer la fraction massique en isotope ${}_1^2H$ dans l'hydrogène naturel.

1.5. L'hydrogène possède un isotope radioactif. Lequel ? Donner la composition du noyau de l'atome correspondant.

1.6. Représenter, en le justifiant, l'échelle des nombres d'oxydation avec les valeurs adoptées par l'hydrogène et donner pour chaque valeur un exemple de composés d'application.

2. Production du dihydrogène à partir de la biomasse

Le dihydrogène semble être la solution énergétique propre du 21ème siècle. On étudie dans cette partie la production du dihydrogène à partir de la biomasse. La gazéification de cette dernière conduit à des gaz contenant une forte proportion de monoxyde de carbone CO. En présence de vapeur d'eau, le CO forme le dihydrogène selon la réaction en phase gaz d'équation bilan :

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$

2.1. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0(298)$ de la réaction de synthèse du dihydrogène gazeux à la température $T_0 = 25\ °C$. Dire en l'argumentant s'il faut élever ou abaisser la température (à pression et composition constantes) pour favoriser la réaction de synthèse du dihydrogène gazeux.

2.2. Calculer l'entropie standard $\Delta_r S^0(298)$ de la réaction de synthèse du dihydrogène gazeux à la température T_0.

2.3. On suppose indépendantes $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ de la température. Donner l'expression alphanumérique de l'enthalpie libre $\Delta_r G^0(T)$ de la réaction de synthèse du dihydrogène gazeux en fonction de la température T. Calculer sa valeur numérique à la température T_0.

2.4. Calculer la valeur numérique de la constante d'équilibre $K^0(T_0)$ de la réaction étudiée. Que peut-on en conclure sur la position d'équilibre à la température T_0 ? Justifier la réponse.

2.5. Quel est l'effet d'une augmentation de la pression (à température et composition constantes) sur l'équilibre du système ? Justifier la réponse.

2.6. On mélange a moles de monoxyde de carbone gazeux et b moles de vapeur d'eau que l'on porte à $T = 1500\,K$ sous une pression $P = 1\,bar$.

2.6.1. Calculer la variance du système à l'équilibre. Commenter.

2.6.2. On note $x(i)$ la fraction molaire du constituant i à l'équilibre et on pose $r = \frac{x(H_2O)}{x(CO)}$. Exprimer la constante d'équilibre $K^0(T)$ en fonction de $x(CO_2)$ et r. Pour quelle valeur de r, la concentration en produits formés est-elle maximale ? Conclure.

3. Stockage du dihydrogène

Le stockage du dihydrogène est encore problématique. Parmi les solutions envisagées, il y a le stockage du dihydrogène sous forme atomique, au sein d'un matériau métallique.

Le zirconium réagit avec l'hydrogène pour engendrer un hydrure métallique interstitiel non stœchiométrique de formule ZrH_y. Dans cet hydrure, le métal occupe tous les nœuds du réseau cubique à faces centrées, l'hydrogène occupe les sites interstitiels du réseau cristallin métallique.

3.1. Représenter la maille élémentaire du zirconium. Combien y a-t-il d'atome de Zr par maille élémentaire ?

3.2. Combien de sites vacants (octaédriques (*O*) et tétraédriques (*T*)) trouve-t-on dans la maille élémentaire du zirconium ?

3.3. Calculer en fonction du rayon métallique r les rayons r_O et r_T de la sphère maximale pouvant pénétrer, sans déformation, respectivement dans ces deux sites du réseau. Calculer numériquement r_O et r_T. On donne la valeur du rayon de l'atome métallique : $r = 160\,pm$.

3.4. Le rayon attribué à l'atome d'hydrogène est $r' = 37\,pm$. En déduire le type de sites compatibles avec l'encombrement.

3.5. En réalité, les atomes d'hydrogène se logent dans tous les sites de l'autre type. Dessiner la maille de l'hydrure métallique et donner la formule stœchiométrique de cet hydrure. A quelle structure connue vous fait penser cet hydrure métallique ?

3.6. L'aptitude au stockage du zirconium s'exprime par sa capacité volumique d'adsorption $C_{va}(Zr)$, définie comme le rapport de la masse de dihydrogène absorbée au volume unitaire de zirconium pur.

3.6.1. Exprimer $C_{va}(Zr)$ en fonction du volume v_i de la maille et de la quantité n_i de dihydrogène absorbée. Calculer sa valeur numérique.

3.6.2. Calculer la masse minimale de zirconium solide nécessaire pour produire la même quantité de dihydrogène qu'un réservoir contenant $m = 700\ kg$ de gaz liquéfié. Conclure.

4. Energie libérée par la combustion du dihydrogène

Grâce à la conquête spatiale, une âpre compétition technologique s'est engagée car la pile à combustible permet une propulsion propre devançant de très loin les moteurs thermiques en rendement. La pile à combustible type hydrogène-oxygène, présente deux avantages : faire appel à des réactifs (dioxygène de l'air et dihydrogène) disponibles en grande quantité et être non polluante.

4.1. La réaction qui génère de l'énergie se fait entre l'hydrogène et l'oxygène de l'air. Elle s'écrit :

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)}$$

4.1.1. Dans cette réaction, l'hydrogène est le combustible. Comment se nomme le dioxygène ?

4.1.2. Quelle énergie peut dégager la combustion de $1\ kg$ de dihydrogène ? Comparer à l'essence ($45\ MJ.kg^{-1}$). On donne l'enthalpie de formation de l'eau : $\Delta_f H^0(H_2O_{(l)}) = -285{,}2\ kJ.mol^{-1}$ à $25\ ℃$.

4.1.3. Expliquer en quoi cette réaction est une source non polluante d'énergie.

4.2. Pour récupérer l'énergie libérée par la réaction ci-dessus, la solution technologique envisagée consiste à utiliser une pile à combustible. Le principe de cette pile a été découvert par l'électrochimiste William Grove en 1839, mais son utilisation réelle ne date que des années 1960, à l'occasion des programmes spatiaux de la NASA. Il consiste à utiliser du dihydrogène pour stocker et transporter de l'énergie. L'écriture symbolique de la pile est :

$$Pt\left|H_{2(g)}(1\ bar)\right|H_2O_{(l)}, KOH\ (1\ mol.L^{-1})\left|O_{2(g)}(1\ bar)\right|Pt.$$

4.2.1. Dessiner la pile. Préciser sur ce schéma sa polarité, l'anode, la cathode ainsi que le sens de déplacement des électrons et du courant quand le circuit est fermé électriquement par un conducteur ohmique.

4.2.2. Quel est le rôle du pont électrolytique reliant les deux demi-piles ?

4.2.3. Ecrire les deux demi-équations se produisant respectivement à l'anode et à la cathode dans le milieu électrolytique contenant la potasse KOH, basique. Montrer que, globalement, les réactions se produisant aux électrodes sont équivalentes à la réaction de synthèse de l'eau.

4.2.4. Donner l'expression de la force électromotrice e de cette pile en fonction de E_1^0, E_2^0, $P(O_2)$ et $P(H_2)$, le pH ayant même valeur dans les deux demi-piles. Calculer numériquement e dans le cas où $P(O_2) = P(H_2) = 1\ bar$.

4.2.5. Pour une pile de $50\ kW$, calculer la charge débitée en une heure. En déduire la consommation en $g.h^{-1}$ en dihydrogène, puis en dioxygène.

4.2.6. Quels peuvent être les inconvénients d'une pile à combustible type hydrogène-oxygène ?

2ème Problème

Synthèse et réactivité d'un organomagnésien

On se propose dans un premier temps d'étudier la synthèse du bromure de butylmagnésium par réaction du magnésium sur le 1-bromobutane puis de faire réagir le magnésien formé sur l'acétone (propanone) pour obtenir finalement le 2-méthylhexan-2-ol.

On prépare un montage composé d'un ballon bicol de 250 mL surmonté d'un réfrigérant à reflux muni d'un tube de chlorure de calcium $CaCl_2$ anhydre, équipé d'une ampoule de coulée isobare et d'un système d'agitation.

Par l'un des orifices, on introduit dans le ballon 3,65 g de magnésium sec en copeaux et de l'éther anhydre. On introduit ensuite progressivement 20,55g de 1-bromobutane en solution dans l'éther anhydre par l'ampoule de coulée isobare. Un agitateur magnétique chauffant permet d'améliorer le contact entre les réactifs en assurant une agitation régulière du milieu.

Données :

Elément	Mg	Br	O	C
Masse molaire atomique ($g.mol^{-1}$)	24,3	79,9	16,0	12,0

1. Montage expérimental et stratégie de synthèse

1.1. Ecrire l'équation bilan de la réaction de synthèse

1.2. Déterminer les quantités des réactifs mis en jeu. Quel est le réactif limitant ?

1.3. L'amorçage de cette réaction s'avère fréquemment difficile. Expliquer pourquoi ? Proposer des dispositions préalables pour le faciliter.

1.4. Donner la définition d'un composé organométallique.

1.5. Les organomagnésiens sont-ils les seuls organométalliques ? Quelle est leur particularité réactionnelle ?

1.6. Faire le schéma annoté du montage de synthèse, en indiquant précisément le rôle des éléments principaux ?

1.7. Expliquer pourquoi cette synthèse doit être réalisée en milieu rigoureusement anhydre ?

1.8. Quelles sont les caractéristiques du solvant choisi ?

1.9. L'éthanol est parmi les solvants disponibles dans le laboratoire. Convient-il en remplacement de l'éther pour la synthèse de l'organomagnésien étudié. Justifier votre réponse.

1.10. Comment peut-on éliminer le risque de réaction secondaire entre l'organomagnésien et l'oxygène de l'air ? Le tube de $CaCl_2$ est-il nécessaire dans ce cas ?

1.11. La synthèse de l'organomagnésien s'effectue dans le bicol surmonté d'un réfrigérant. Quel est le rôle de ce réfrigérant ?

2. Rendement de la synthèse

Une fois la réaction achevée, on prélève 1,00 ml de la solution magnésienne obtenue. On l'introduit dans un erlenmeyer contenant 10,0 ml d'une solution de diiode dans le benzène. La concentration de I_2 dans cette dernière solution est $c(I_2) = 0{,}204\, mol.L^{-1}$. L'équation bilan de la réaction de dosage du magnésium est :

$$RMgBr + I_2 \longrightarrow RI + \frac{1}{2}MgBr_2 + \frac{1}{2}MgI_2$$

L'excès de diiode qu'i n'a pas réagi est dosé par une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration $c = 0{,}100\, mol.L^{-1}$.

2.1. Dessiner le schéma du montage expérimental de dosage.

2.2. Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage connaissant les couples $I_2/\,I^-$ et $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$.

2.3. Comment le point d'équivalence est-il repéré expérimentalement ?

2.4. Il faut verser un volume de $v_e = 23{,}3\, ml$ de la solution de thiosulfate de sodium pour obtenir l'équivalence. En déduire la quantité de l'organomagnésien obtenu dans le volume de 127 ml de la solution préparée dans le ballon.

2.5. Définir et calculer le rendement de la réaction de synthèse de l'organomagnésien en précisant par rapport à quel réactif il doit être déterminé.

3. Utilisation de l'organomagnésien

La préparation de l'organomagnésien étant terminée, on le traite insitu. On ajoute alors progressivement par l'intermédiaire de l'ampoule isobare 8,7 g de propanone sur la solution magnésienne dans le ballon, puis on réalise une hydrolyse acide du milieu.

3.1. Quels types de réactivités peut-on prévoir pour les organomagnésiens ?

3.2. Qualifier la réaction de l'organomagnésien sur la propanone. Ecrire son équation bilan. Donner son mécanisme et nommer le produit obtenu.

3.3. Expliquer pourquoi l'hydrolyse acide du mélange réactionnel doit se faire à froid. Pourquoi est-elle réalisée en milieu acide dilué ?

3.4. Ecrire l'équation de la réaction qui se produit lors de l'addition d'hydrogénocarbonate.

3.5. Proposer un test chimique simple qui permettrait de montrer que la fonction cétone a disparu au cours de la réaction.

3.6. Après décantation et séparation de la phase éthérée, séchage par quelques grammes de sulfate de sodium anhydre, le produit est séparé par distillation fractionnée. On recueille alors la masse $m = 10{,}5\, g$ de produit. Calculer le rendement de cette deuxième synthèse par rapport à l'organomagnésien mis en œuvre. On négligera l'effet du prélèvement effectué pour le dosage et on considérera que le volume vaut toujours 127 ml.

FIN DE L'ENONCE.